

BINAPHTHOL COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2002275112

Publication date: 2002-09-25

Inventor: IBORI YOICHI; KOBAYASHI OSAMU

Applicant: NIPPON SODA CO

Classification:

- international: **B01J31/22; C07C37/20; C07C39/14; C07C39/17; C07C39/38; C07C41/26; C07C43/178; C07C43/23; B01J31/22; B01J31/16; C07C37/00; C07C39/00; C07C41/00; C07C43/00; B01J31/16; (IPC1-7): B01J31/22; C07C39/14; C07C37/20; C07C39/17; C07C39/38; C07C41/26; C07C43/178; C07C43/23**

- European:

Application number: JP20010072627 20010314

Priority number(s): JP20010072627 20010314

Report a data error here

Abstract of JP2002275112

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new compound which can favorably be synthesized and is useful as a ligand for asymmetric synthesis catalysts, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: The binaphthol compound represented by the general formula [I] (R1 and R2 are each H, a halogen or a 1 to 3C haloalkyl; R3 and R4 are each H, a 1 to 3C alkyl, a 1 to 3C alkoxy or benzyloxy which may be substituted; R5 to R8 are each H, a halogen, a 1 to 6C alkyl or an aryl; or R5 and R6 may together form a saturated or unsaturated carbon ring), and a method for producing the same.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275112

(P2002-275112A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 C 39/14		C 0 7 C 39/14	4 G 0 6 9
37/20		37/20	4 H 0 0 6
39/17		39/17	
39/38		39/38	
41/26		41/26	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-72627(P2001-72627)

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 井堀 洋一

神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社小田原研究所内

(72) 発明者 小林 修

東京都千代田区猿樂町1-6-6-702

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

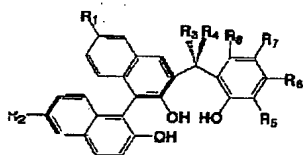
(54) 【発明の名称】 ビナフトール化合物およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】工業的に有利に合成でき、不斉合成触媒の配位子として有用な新規化合物及びその製造法を提供する。

【解決手段】一般式〔I〕

【化1】

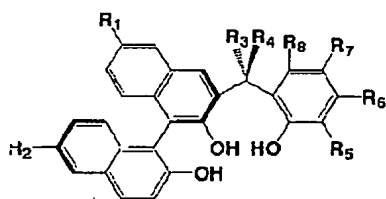


(式中、 R_1 、 R_2 は、水素原子、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基を表し、 R_3 、 R_4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基又は置換されてもよいベンジルオキシ基を表し、 $R_5 \sim R_8$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又はアリール基を表す。また、 R_5 と R_6 は一緒になって飽和若しくは不飽和結合を有する炭素環を形成してもよい。) で表されるビナフトール化合物及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(I)

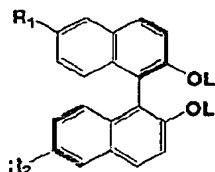
【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基又は置換されてもよいベンジルオキシ基を表し、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又はアリール基を表す。また、 R_5 と R_6 は一緒になって飽和若しくは不飽和結合を有する炭素環を形成してもよい。) で表されるビナフトール化合物。

【請求項2】式(II)

【化2】



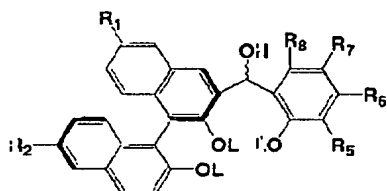
(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基を表し、 L は水酸基の保護基を表す。) で表される化合物と、式(II)

【化3】



(式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基又はアリール基を表し、 L' は水酸基の保護基を表す。また、 R_5 と R_6 は一緒になって飽和若しくは不飽和結合を有する炭素環を形成してもよい。) で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式(IV)

【化4】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 L 及び L' は、前記と同じ意味を表す。) で表わされるビナフトール化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不斉合成触媒の配位子として有用な新規なビナフトール化合物及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明化合物に類似の化合物を配位子として有するキラルジルコニウム触媒としては、例えば、特開平11-33407号公報、特開平11-253813号公報に、このものが不斉イミノアルドール反応、不斉シアノ化反応等に有用である旨が記載されている。また、本発明化合物に類似のビナフトール化合物の製造法が、Tetrahedron Lett., 40, 2161-2164 (1999)、Tetrahedron Lett., 39, 7917-7920 (1998) に報告されている。

【0003】

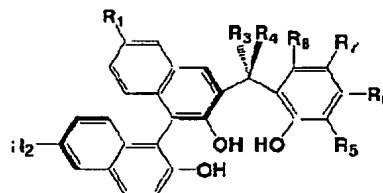
【発明が解決しようとする課題】本発明は工業的に有利に合成でき、不斉合成触媒の配位子として有用な新規化合物及びその製造法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は第1に、一般式(I)

【0005】

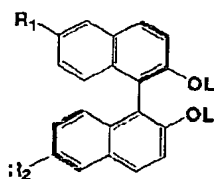
【化5】



【0006】(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基又は置換されてもよいベンジルオキシ基を表し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又はアリール基を表す。また、 R_5 と R_6 は一緒になって飽和若しくは不飽和結合を有する炭素環を形成してもよい。) で表されるビナフトール化合物を提供する。また、本発明は第2に、一般式(II)

【0007】

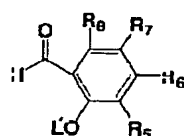
【化6】



【0008】(式中、 R_1 、 R_2 は前記と同じ意味を表し、 L は水酸基の保護基を表す。) で表される化合物と、一般式【III】

【0009】

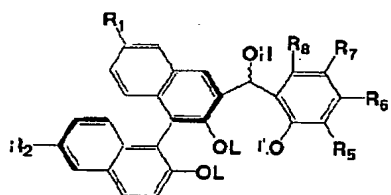
【化7】



【0010】(R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ意味を表し、 L' は水酸基の保護基を表す。) で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式【IV】

【0011】

【化8】



【0012】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 L 及び L' は、前記と同じ意味を表す。) で表わされるビナフトール化合物の製造法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】前記一般式【I】において、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、不斉触媒の配位子として用いたとき、不斉触媒としての機能を阻害し

ないものであれば特に限定されるものではない。その好ましい具体例としては、 R_1 及び R_2 としては、それぞれ独立して、水素原子；フッ素、臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子；トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル基等の $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基；が挙げられる。 R_3 及び R_4 としては、それぞれ独立して、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の $C_1 \sim C_3$ アルキル基；メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ基等の $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基；又は置換されてもよいベンジルオキシ基；等が挙げられる。ベンジルオキシ基の置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル、エチル基等の $C_1 \sim C_6$ のアルキル基；メトキシ、エトキシ、 n -プロピル、イソプロピル基等の $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基；ニトロ基；等が挙げられる。また、ベンゾイルオキシ基は、同一又は相異なる複数の置換基を有していてもよい。

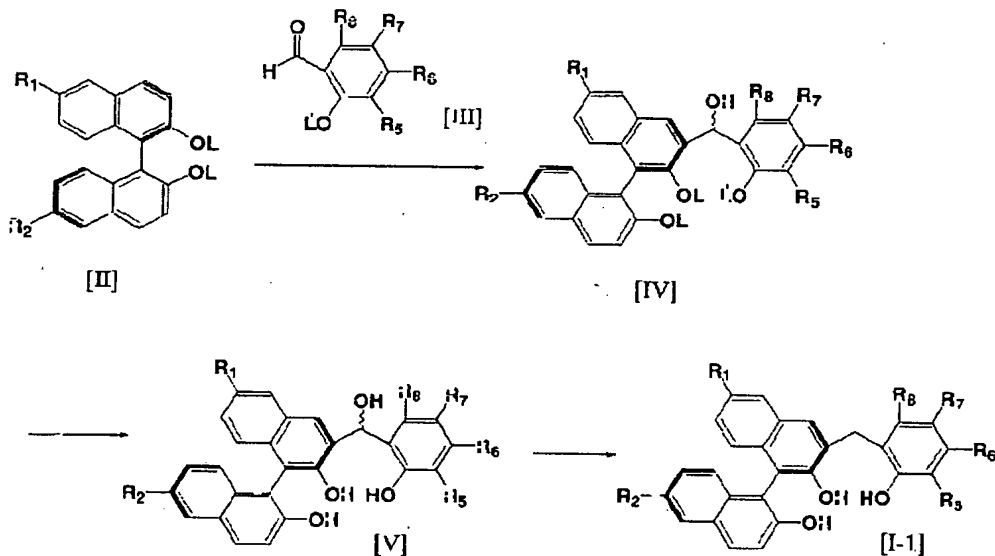
【0014】 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はとしては、それぞれ独立して、水素原子；フッ素、臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ターシャリブチル、 n -ヘキシル基等の $C_1 \sim C_6$ のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。また、 R_5 と R_6 は一緒になって、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 等で表される炭素数5～8（芳香環の炭素原子を含む）の炭素環を形成してもよい。

【0015】一般式【I】で表される本発明化合物は、下記反応式に示すように、 R_3 及び R_4 の表す基によって適宜反応方法を選択して製造することができる。

1) 製造法1： R_3 及び R_4 が水素原子である化合物の製造

【0016】

【化9】



【0017】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ意味を表し、 L 、 L' は水酸基の脱離基を表す。水酸基の保護基としては、メトキシメチル、2-(2-エトキシ)エチル基等のアルコキシアルキル基；テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等の含酸素ヘテロ環基；トリチル基；トリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基等のシリル基；等が挙げられる。)

【0018】一般式【I】で表される化合物のうち、 R_3 及び R_4 が水素原子である化合物【I-1】は、化合物【II】と化合物【III】とを、有機溶媒中、塩基の存在下に、 -100°C ～ 50°C で1時間～数十時間反応させることによって式【VI】で表される化合物を得た後、加水分解を行って保護基を脱離させ、その後還元することにより製造することができる。

【0019】この反応に用いられる有機溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限はないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；*N*、*N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、*N*、*N*-ジメチルアセタミド等のアミド系溶媒；等を用いることができる。

【0020】また、塩基としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリ

チウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジドの等有機リチウム等を用いることができる。

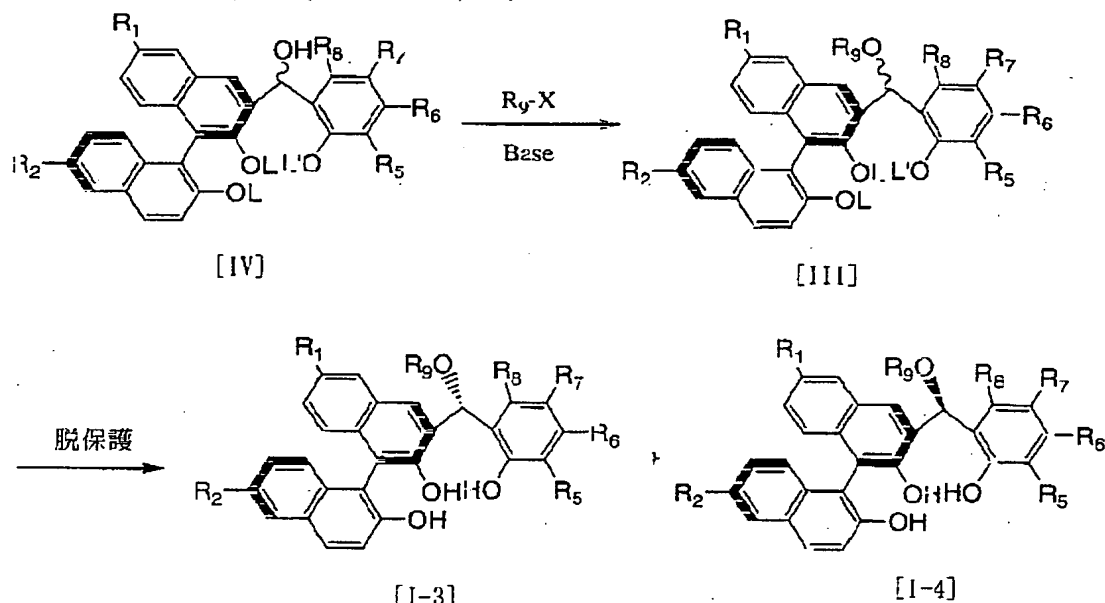
【0021】保護基を脱離させる加水分解反応は、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒等の有機溶媒中、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸と 0°C ～室温で反応させることにより行なわれる。アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、THF、1,2-ジメトキシエタン等が挙げられる。炭化水素系溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。ハロゲン系溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等が挙げられる。

【0022】還元反応は、トリフルオロ酢酸等の溶媒中、還元剤としてリチウムアルミニウムヒドريد、水素化ホウ素ナトリウム、ボラン等の還元剤を用いて、 0°C ～室温で行うことができる。

【0023】2) 製造法2： R_3 及び R_4 が C_1 ～ C_3 アルコキシ基又は置換されてもよいベンジルオキシ基である化合物の製造

【0024】

【化10】



【0025】一般式【I】で表される化合物のうち、 R_3 及び R_4 が C_1 ～ C_3 アルコキシ基又は置換されてもよいベンジルオキシ基である化合物（【I-3】、【I-4】）は、前記で得られた一般式【IV】で表される化合物を、有機溶媒中、塩基の存在下にアルキルハライド、ベンジルハライド等の式 R_9-X （ R_9 は C_1 ～ C_3 アルコキシ基又は置換されてもよいベンジルオキシ基を表し、 X はハロゲン原子を表す。）で表される化合物と反

応させた後、加水分解して保護基を脱離させることにより製造することができる。

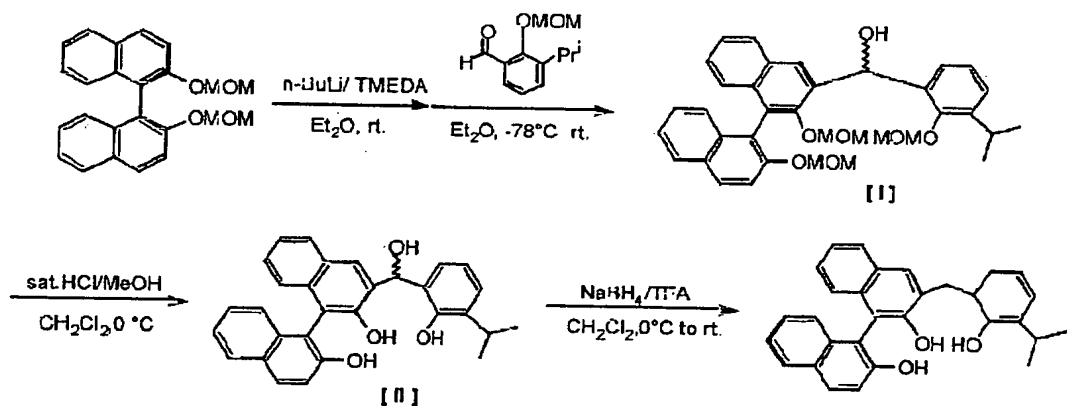
【0026】この反応に用いられる溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、THF、1,2-ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；DMF、*N*、*N*-

ジメチルアセタミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトニトリル等が挙げられる。

【0027】塩基としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、トリイジン、ピコリン等の有機塩基；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；等を用いることができる。

【0028】反応終了後は、通常の精製手段により目的物を得ることができる。本発明化合物の構造は、NMRスペクトル、IRスペクトル、MSスペクトル及び元素分析（EA）等で決定することができる。

【0029】本発明化合物は、不斉触媒の配位子として



【0032】（式中、MOMはメトキシメチル基を表す）

(R)-2, 2'-ビス(メトキシメチルオキシ)-1, 1'-ビナフタレン(8.92 mmol)のジエチルエーテル(150 ml)溶液に、1.56 Mヘキサン溶液のn-ブチルリチウム(10.8 mmol)とN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA, 10.9 mmol)の混合物を室温で加え、1時間攪拌した。この溶液を-78°Cに冷却し、2-(メトキシメチルオキシ)-3-イソプロピルベンズアルデヒド(5.09 mmol)のジエチルエーテル(15 ml)溶液を滴下した。更にこの混合物を-78°Cから徐々に室温まで昇温しながら終夜で攪拌した。その後飽和塩化アンモニウム水溶液(120 ml)を加え、有機層を分離した後、ジエチルエーテル(100 ml)で2度抽出した。全ての有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物[I]を収率58%で得た。

【0033】化合物[I](2.74 mmol)のジクロロメタン(3 ml)溶液を0°Cに冷却し、そこに飽和HCl/メタノール(2 ml)を加えた。この混合物を

有用である。例えば特開平11-33407号公報記載の方法に従って、ジルコニウムを活性中心原子として不斉ジルコニウム触媒としてもよいし、その他の金属化合物の配位子として用いて不斉合成触媒を得ることができる。

【0030】

【実施例】次に実施例を挙げ、本発明化合物を更に詳細に説明する。

実施例1

(R)-3-(2', 2'-ヒドロキシ-3'-イソプロピルフェニル)メチル-1, 1'-ビ-2-ナフトール(化合物番号5)の製造

【0031】

【化11】

2時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(20 ml)を加えた。これをジクロロメタン(20 ml)で3度抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過、ろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物[II]をジクロロメタン(10 ml)に溶解させた。そこへ、水素化ホウ素ナトリウム(27.5 mmol)を加え、0°Cに冷却し、この懸濁液にトリフルオロ酢酸(TFA, 10 ml)のジクロロメタン(10 ml)溶液をゆっくり滴下し、室温まで徐々に昇温しながら一晩攪拌した。その後再び0°Cに冷却し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(40 ml)を加え、ジクロロメタン(20 ml)で3度抽出した。全ての有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮することにより粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、標記化合物を収率55%(2工程)で得た。

【0034】ベンズアルデヒドの代わりにケトンを用いれば、R₃、R₄がアルキル基である化合物が同様に合成できる。

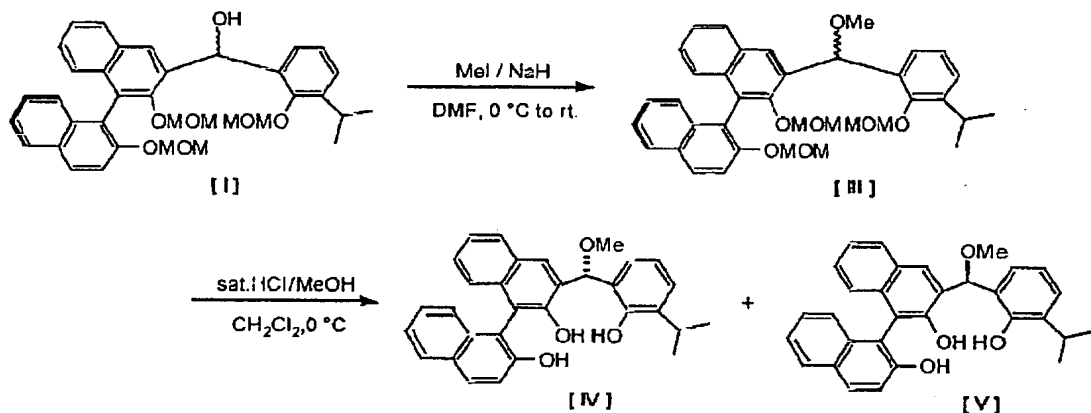
【0035】実施例2

3-(S)-[1-(2-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)-1-メトキシメチル]-(R)-1, 1'-ビ-2-ナフトール(化合物番号13, 14)の

製造

【0036】

【化12】



【0037】化合物【I】(0.956mmol)のDMF(10ml)溶液を0℃に冷却し、水素化ナトリウム(3.3mmol)を加え、室温で30分撹拌した。この溶液を再び0℃に冷却し、ヨウ化メチル(10.7mmol)を滴下した。更に同温で1.5時間撹拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液(40ml)を加え、ジエチルエーテル(40ml)で3度抽出した。有機層を全て合わせ、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮し、化合物【III】の粗生成物を得た。この粗生成物をジクロロメタン(14ml)に溶解させ、0℃に冷却した。そこへ、飽和HCl/メタノール(4ml)を滴下して2.5時間同温で撹拌した。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(30ml)を加え、ジクロロメタン(3

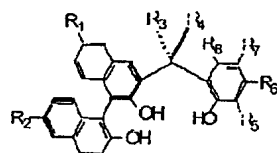
0ml)で3度抽出した。全ての有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、各ジアステレオマーを合わせて収率75%(2工程)で得た。上記実施例を含め本発明化合物の代表例を第1表に示す。また、物性データを第2表に示す。表中の略号は、次の意味を表す。

Me:メチル、Et:エチル、Ph:フェニル、t-Bu:ターシャリブチル、i-Pr:イソプロピル、Bn:ベンジル

【0038】

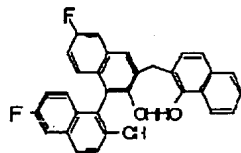
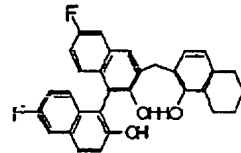
【表1】

第 1 表



化合物番号	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	物性値
1	H	H	H	H	F	H	H	H	NMR1
2	H	H	H	H	Cl-3	H	H	H	EA1
3	H	H	H	H	Me	H	H	H	
4	H	H	H	H	Et	H	H	H	
5	H	H	H	H	i-Pr	H	H	H	NMR2
6	H	H	H	H	H	i-Pr	H	H	
7	H	H	H	H	H	H	i-Pr	H	
8	H	H	H	H	H	H	H	i-Pr	
9	H	H	H	H	t-Bu	H	H	H	NMR3
10	H	H	H	H	Ph	H	H	H	NMR4
11	H	H	H	H	H	Cl-3	H	H	NMR5
12	H	H	H	H	H	H	Ph	H	NMR6
13	H	H	OMe	H	i-Pr	H	H	H	EA2
14	H	H	H	OMe	i-Pr	H	H	H	NMR7
15	H	H	OBn	H	i-Pr	H	H	H	
16	H	H	H	OBn	i-Pr	H	H	H	
17									NMR8
18									NMR9
19	F	F	H	H	F	H	H	H	
20	F	F	H	H	CF3	H	H	H	
21	F	F	H	H	Me	H	H	H	
22	F	F	H	H	Et	H	H	H	

第 1 表 (続き)

化合物番号	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	物性値
23	F	F	H	H	i-Pr	H	H	H	
24	F	F	H	H	H	i-Pr	H	H	
25	F	F	H	H	H	H	i-Pr	H	
26	F	F	H	H	H	H	H	i-Pr	
27	F	F	H	H	t-Bu	H	H	H	
28	F	F	H	H	Ph	H	H	H	
29	F	F	H	H	H	CF ₃	H	H	
30	F	F	H	H	H	H	Ph	H	
31	F	F	OMe	H	i-Pr	H	H	H	
32	F	F	H	OMe	i-Pr	H	H	H	
33	F	F	OBn	H	i-Pr	H	H	H	
34	F	F	H	OBn	i-Pr	H	H	H	
35									
36									

【0040】

【表3】

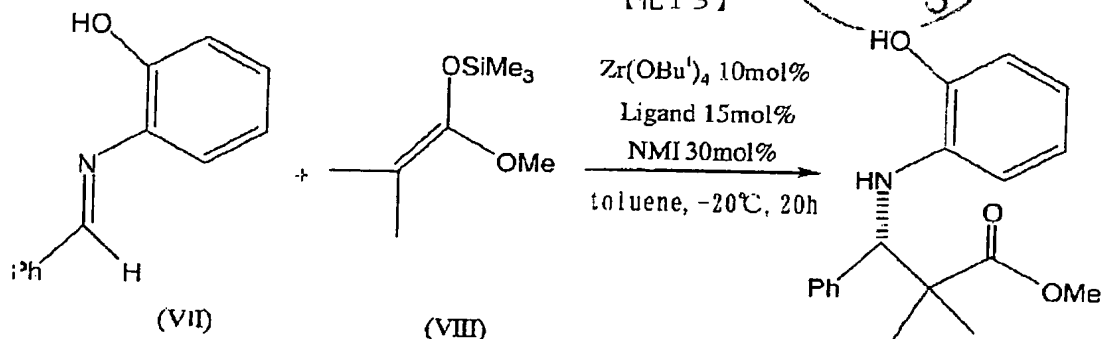
第 2 表

NMR1	δ (ppm) 4.20 (d, J=15.20 Hz, 1H), 4.26 (d, J=15.20 Hz, 1H), 4.96 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 7.08-7.50 (m, 10H, ArH), 7.84-8.02 (m, 4H, ArH)
NMR2	δ (ppm) 1.20 (d, J=6.79 Hz, 3H), 1.21 (d, J=6.79 Hz, 3H), 3.25 (sept., J=6.79 Hz, 1H), 4.17 (d, J=14.87 Hz, 1H), 4.23 (d, J=14.87 Hz, 1H), 6.90-7.12 (m, 3H, ArH), 7.23-7.40 (m, 6H, ArH), 7.81-7.99 (m, 4H, ArH)
NMR3	δ (ppm) 1.38 (s, 9H), 4.18 (d, J=14.87 Hz, 1H), 4.22 (d, J=14.87 Hz, 1H), 5.01 (br.s, 1H), 5.60 (br.s, 1H), 6.69 (br.s, 1H), 6.85-7.40 (m, 10H, ArH), 7.82-8.01 (m, 4H, ArH)
NMR4	δ (ppm) 4.26 (d, J=15.35 Hz, 1H), 4.32 (d, J=15.35 Hz, 1H), 5.01 (br.s, 1H), 7.00-7.52 (m, 15H, ArH), 7.82-7.98 (m, 4H, ArH)
NMR5	δ (ppm) 4.20 (d, J=15.20 Hz, 1H), 4.26 (d, J=15.20 Hz, 1H), 4.96 (br.s, 1H), 5.57 (br.s, 1H), 6.68 (br.s, 1H), 7.08-7.50 (m, 10H, ArH), 7.81-8.02 (m, 4H, ArH)
NMR6	δ (ppm) 4.23 (d, J=14.84 Hz, 1H), 4.29 (d, J=14.84 Hz, 1H), 5.01 (br.s, 1H), 6.91-7.12 (m, 3H, ArH), 7.23-7.45 (m, 9H, ArH), 7.55-7.60 (m, 3H, ArH), 7.82-8.00 (m, 4H, ArH)
NMR7	δ (ppm) 1.29 (d, J=6.79 Hz, 3H), 1.30 (d, J=6.79 Hz, 3H), 3.44 (sept., J=6.79 Hz, 1H), 3.59 (s, 3H), 5.06 (br.s, 1H), 6.02 (br.s, 1H), 6.32 (br.s, 1H), 6.85-6.95 (m, 2H, ArH), 7.10-7.17 (m, 2H, ArH), 7.24-7.41 (m, 5H, ArH), 7.72-7.98 (m, 5H, ArH)
NMR8	δ (ppm) 4.28 (d, J=14.66 Hz, 1H), 4.36 (d, J=14.66 Hz, 1H), 7.06-8.19 (m, 17H, ArH)
NMR9	δ (ppm) 1.55-1.77 (m, 4H), 2.57-2.63 (m, 4H), 4.09 (d, J=14.66 Hz, 1H), 4.19 (d, J=14.66 Hz, 1H), 7.02-7.40 (m, 9H, ArH), 7.86-7.99 (m, 4H, ArH)
EA1	C ₂₈ H ₁₉ O ₃ F ₃ として calcd. C:73.04, H:4.16 found C:72.87, H:4.41
EA2	C ₃₁ H ₂₈ O ₄ として calcd. C:80.15, H:6.08 found C:79.90, H:6.20

【0041】

【発明の効果】本発明化合物を不斉合成触媒の配位子と

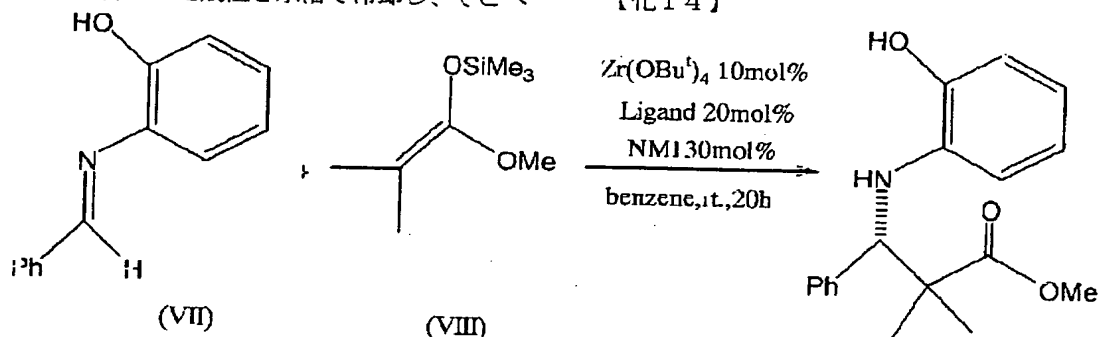
して用いて、不斉合成を行なった例を以下に示す。
(参考例1)



【0043】 $Zr(Ot-Bu)_4$ (0.0454mmol)、配位子として実施例1で得られた化合物(Ligand, 0.0681mmol)及びN-メチルイミダゾール(NMI, 0.135mmol)をトルエン(1ml)中で室温下混合し、1時間攪拌することで触媒を調製した。その後、この溶液を $-20^{\circ}C$ に冷却し、イミン(VII, 0.454mmol)のトルエン溶液(0.5ml)及びケテンシリルアセタール(VIII, 0.564mmol)のトルエン溶液(0.5ml)を加え、同温で20時間反応させた。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(15ml)を注ぎ、ジクロロメタン(15ml)で3度抽出した。全ての有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた残渣を氷浴で冷却し、そこへ

1N-HCl/THF=1/20溶液10mlを加え、 $0^{\circ}C$ で1.5時間反応させた。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(15ml)を注ぎ、ジクロロメタン(15ml)で3度抽出した。全ての有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、生成物128.7mg(収率95%)を得た。また、生成物のエナンチオ過剰率を液体クロマトグラフィー(Daicel; Chiralcel AD, n-ヘキサン/2-プロパノール=9/1)より分析したところ、94% ee (S)であった。
(参考例2)

【0044】
【化14】



【0045】 $Zr(Ot-Bu)_4$ (0.0422mmol)、実施例1で得られた化合物配位子(Ligand, 0.0845mmol)及びN-メチルイミダゾール(NMI, 0.128mmol)をベンゼン(1ml)中で室温下混合し、1時間攪拌することで触媒を調製した。この触媒の溶液にイミン(VII, 0.422mmol)のベンゼン溶液(0.5ml)及びケテンシリルアセタール(VIII, 0.550mmol)のベンゼン溶液(0.5ml)を室温で加え、同温で20時間反応させた。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(15ml)を注ぎ、ジクロロメタン(15ml)で3度抽出した。有機層を合わせて無水炭酸ナトリウムで乾燥後、ろ過、ろ液を減圧濃縮した。得られた残渣を氷浴

で冷却し、そこへ1N-HCl/THF=1/20溶液10mlを加え、 $0^{\circ}C$ で2時間反応させた。反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(15ml)を注ぎ、ジクロロメタン(15ml)で3度抽出した。有機層を合わせて無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過、ろ液を減圧濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、生成物(120.5mg)を収率95%で得た。また、生成物のエナンチオ過剰率を液体クロマトグラフィー(Daicel; Chiralcel AD, n-ヘキサン/2-プロパノール=9/1)より分析したところ、92% ee (S)であった。

【0046】以上説明したように、本発明化合物は容易に製造でき、不斉合成触媒として有用である。



(特 0) 02-275112 (P2002-275112A)

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 0 7 C 43/178

C 0 7 C 43/178

D

43/23

43/23

C

// B 0 1 J 31/22

B 0 1 J 31/22

Z

F ターム(参考) 4G069 AA06 AA08 BA27B BC51B

BE13B BE36B BE38B CB57

DA02 FA01

4H006 AA01 AA02 AB40 AC41 FC52

FC54 FE11 FE13 GP01 GP03